



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 197 27 839 A 1

⑯ Int. Cl.<sup>6</sup>:

G 01 N 31/12

G 01 N 33/18

G 01 N 21/61

G 01 N 21/76

G 01 N 27/42

⑯ Aktenzeichen: 197 27 839.6

⑯ Anmeldetag: 24. 6. 97

⑯ Offenlegungstag: 28. 1. 99

⑯ Anmelder:

LAR Analytik und Umweltmeßtechnik GmbH,  
10963 Berlin, DE

⑯ Vertreter:

Christiansen, H., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 14195 Berlin

⑯ Erfinder:

Pilz, Ulrich, Dr.-Ing., 13465 Berlin, DE

⑯ Entgegenhaltungen:

DE 42 31 727 C2

DE 40 39 791 C1

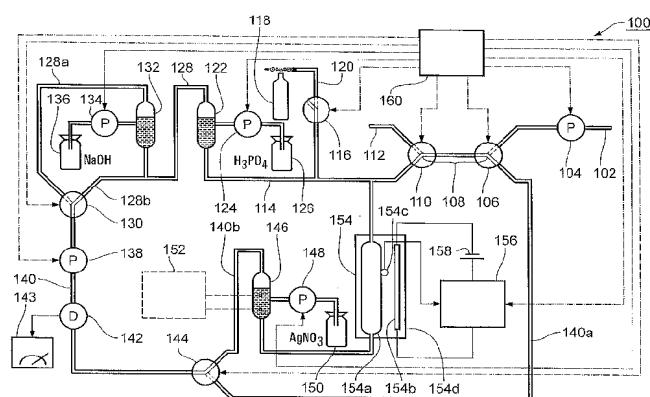
US 38 92 528

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verfahren zur Bestimmung eines Wasserinhaltsstoffes

⑯ Verfahren zur Bestimmung von Wasserinhaltsstoffen, insbesondere des Gehaltes an organischem Kohlenstoff und/oder Stickstoff, bei dem eine wässrige Probe in einem mit einer Heizeinrichtung (154) versehenen Verbrennungsgefäß (154a) verdampft und verbrannt und das Verbrennungsprodukt in einem Transportgasstrom einem Detektor (142) zur Konzentrationsbestimmung einer gasförmigen Verbindung des Inhaltsstoffes zugeführt wird, wobei das Verbrennungsgefäß zum Zeitpunkt der Zuführung der wässrigen Probe eine Temperatur unterhalb oder höchstens im Bereich der Siedetemperatur der Probe aufweist und nach deren Zuführung die Temperatur erhöht wird, wobei die Probe durch ein und dieselbe Heizeinrichtung in einem ersten Schritt von einer Ausgangstemperatur unterhalb der Siedetemperatur auf eine Verdampfungstemperatur und in einem zweiten Schritt auf eine Verbrennungstemperatur erwärmt wird und das Verbrennungsprodukt in einem während der Analyse geschlossenen Kreislauf gehalten wird.



## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung von Wasserinhaltsstoffen gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Es ist bekannt, zur Bestimmung des Gehaltes an bestimmten Wasserinhaltsstoffen – und damit der Qualität von Wasser und insbesondere von durch organische Stoffe und/oder Stickstoffverbindungen und/oder Halogenverbindungen belastetem Abwasser – eine Probe in einer Atmosphäre eines mit Sauerstoff angereicherten inerten Transportgases zu verdampfen und zu verbrennen und das hierbei erhaltene Verbrennungsgasmisch einem zum Nachweis von Kohlendioxid, Stickoxiden etc. geeigneten Detektor zuzuführen.

Als Detektoren haben sich (neben anderen) Infrarotdetektoren für den Kohlenstoffgehalt, spezielle Chemolumineszenzdetektoren für den Stickoxidgehalt und sogenannte coulometrische Detektoren für den Halogenidgehalt bewährt.

Große Verbreitung haben die auf der Verbrennung einer Wasserprobe beruhenden Nachweisverfahren für die Erfassung des Gehaltes an organischen Inhaltsstoffen – des sogenannten TOC (total organic carbon) – erlangt. Hierbei wird üblicherweise eine kleine Wassermenge mit dem Transportgas einem mit einer Widerstandsheizung auf eine vorbestimmte Temperatur aufgeheizten Ofen zugeführt, wo sie nahezu schlagartig verdampft und verbrennt, und das Verbrennungsgas wird einem NDIR-CO<sub>2</sub>-Detektor zugeführt, dessen CO<sub>2</sub>-Gehaltsanzeige ein Maß für den C-Gehalt der Wasserprobe bildet. Eine fortgeschrittene Ausführung dieses Verfahrens und eine entsprechende Apparatur sind in DE 43 44 441 C2 beschrieben. Eine zur Messung sehr niedriger TOC-Werte – etwa in hochreinem Wasser bzw. hochreinen Lösungen für medizinische Anwendungen – modifizierte Anordnung ist in EP 0 684 471 A2 beschrieben.

Mit diesen Verfahren wird nicht ohne weiteres der interessierende TOC, sondern grundsätzlich der Gesamt-Kohlenstoffgehalt des Wassers (TC = total carbon) bestimmt, der neben dem TOC den Anteil an anorganischen Kohlenstoffverbindungen (TIC = total inorganic carbon) umfaßt. Diese werden daher zur Bestimmung des TOC in einem vorschalteten Abtrennschritt (sog. Strippen) abgetrennt; vgl. dazu etwa DE 39 42 229 C2 (mit weiteren Literaturhinweisen).

Bei der Abtrennung des anorganischen Kohlenstoffs durch Austreiben tritt das weitere Problem auf, daß austreibbarer bzw. flüchtiger organischer Kohlenstoff (POC bzw. VOC = volatile organic carbon) ebenfalls aus der Probe entfernt wird. In DE 43 09 646 A1 werden daher ein Verfahren und eine Untersuchungsanordnung des oben skizzierten Typs vorgeschlagen, bei denen der POC-Gehalt getrennt gemessen und zur Gewinnung korrekter POC-Meßwerte ungewollt mit ausgetriebenen Kohlenstoffverbindungen durch ein spezielles Adsorberagens abgefangen wird.

In der praktischen Durchführung kann andererseits für feststoffhaltige Proben nicht der gesamte Gehalt an organischen Inhaltsstoffen bestimmt werden, was die Meßergebnisse zusätzlich verfälscht. Zur Vermeidung zu starker stoffartiger Druckbelastungen der Analysenapparatur durch ein Verpuffen im heißen Ofen müssen nämlich die zugeführten Wasserprobenmengen sehr klein gemacht werden, was den Einsatz feinster Dosiertechnik voraussetzt. Zu deren Schutz wiederum muß eine Feinfiltration der Probe vorgenommen werden, mit der ein wesentlicher Teil der Feststoffe und damit der Gesamtmenge an organischen Inhaltsstoffen von der Gehaltsbestimmung ausgeschlossen wird. Die infolge der geringen Probemengen ohnehin schon mäßige Nachweisgenauigkeit wird dadurch in für viele Anwendungen, bei-

spielsweise die Abwasseranalyse, inakzeptabler Weise verschlechtert.

In gewissem Umfang schafft beim letztgenannten Problem ein Verfahren Abhilfe, bei dem in diskontinuierlichen

5 Analysevorgängen jeweils eine wäßrige Probe in einem anfänglich kalten Heizgefäß relativ langsam erwärmt und verbrannt wird; vgl. DE 44 12 778 C1. Der CO<sub>2</sub>-Gehalt des Verbrennungsgases muß bei diesem diskontinuierlichen Verfahren über eine bestimmte Zeitspanne verfolgt und integriert werden. Dieses Verfahren vermeidet starke Druckschwankungen in der Apparatur, und daher können größere Probenmengen zum Einsatz kommen. Jedoch erfordert hierbei die notwendige Verfolgung der Zeitabhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Konzentration bis in den Bereich sehr niedriger Werte

10 15 einen hochempfindlichen und entsprechend teuren Detektor, der auch in diesem Bereich noch genau arbeitet sowie einen Präzisionsintegrator. Der apparative Aufwand erhöht sich weiter durch das Vorsehen einer zweiten Heizeinrichtung.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein 20 kostengünstiges und für den Routinebetrieb geeignetes Verfahren mit hoher Meßgenauigkeit zur spezifischen Bestimmung von Wasserinhaltsstoffen, insbesondere des TOC, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens anzugeben.

25 Die Aufgabe wird hinsichtlich des Verfahrensaspekts durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und hinsichtlich des Vorrichtungsaspekts durch eine Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 13 gelöst.

Die Erfindung schließt den Gedanken ein, das bekannte 30 quasistationäre Verfahren, das auf der Verdampfung und Verbrennung sehr kleiner Wassermengen in einem permanent auf Verbrennungstemperatur gehaltenen Ofen beruht, durch ein dynamisches Zwei-Stufen-Verfahren mit einzelnen Verdampfungs- und Verbrennungsvorgängen zu ersetzen. Dank einer speziellen Verfahrensführung ist dennoch nicht die Erfassung sehr niedriger CO<sub>2</sub>-Konzentrationen und somit auch nicht der Einsatz eines hochempfindlichen, teuren Detektors erforderlich.

In einer vorteilhaften Variante der Erfindung ist vorgesehen, daß die Verdampfungstemperatur im Bereich zwischen 40 100°C und 300°C, bevorzugt zwischen 100°C und 150°C, und die Verbrennungstemperatur oberhalb 700°C, bevorzugt zwischen 800°C und 1000°C, liegt.

Die Erwärmung auf die Verdampfungstemperatur im ersten Schritt kann etwa in einer Zeitspanne zwischen 10 s und 45 200 s und die Erwärmung auf die Verbrennungstemperatur im zweiten Schritt in einer Zeitspanne zwischen 5 s und 120 s vorgenommen werden. Lange Zeitspannen ermöglichen die Umsetzung relativ großer Probenvolumina in die Meßapparatur schonender Weise und sind dann vorzuziehen, wenn keine besonders kurze Zykluszeit für die Messungen erforderlich ist. Im Anschluß an den ersten Schritt wird die Temperatur vorteilhafterweise für eine vorbestimmte Zeitspanne, bevorzugt zwischen 10 s und 60 s, im wesentlichen 50 55 konstant gehalten.

Speziell für die TOC-Messung wird das im zweiten Schritt erhaltene Verbrennungsprodukt einem CO<sub>2</sub>-Detektor, insbesondere einem NDIR-Detektor, zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes zugeführt. Den Schritten des Verdampfens und Verbrennens geht hierbei ein Schritt der Separation anorganischer Kohlenstoffverbindungen aus der Probe, insbesondere durch saure Entgasung, voran, da diese 60 65 den CO<sub>2</sub>-Meßwert unter Vortäuschung eines zu hohen TOC verfälschen würden.

65 In Verbindung mit dem Schritt der Separierung der anorganischen Kohlenstoffverbindungen kann in vorteilhafter Weise sogleich eine Bestimmung des Gehalts an anorganischem Kohlenstoff, insbesondere durch Zuführung des Ent-

gasungsprodukts zu dem CO<sub>2</sub>-Detektor vor dem Schritt des Verbrennens, durchgeführt werden. Ist diese Quantifizierung aber verzichtbar, so können diese Kohlenstoffverbindungen auch ohne weiteres durch einen CO<sub>2</sub>-Fänger ausgeschieden werden.

Besteht das Anliegen einer Bestimmung des Gehaltes an Stickstoffverbindungen, so wird das im zweiten Schritt erhaltene Verbrennungsprodukt einem Stickstoffdetektor, insbesondere einem Chemolumineszenzdetektor, zur Bestimmung des Stickoxidgehaltes im Verbrennungsgas-/Trägergas-Gemisch zugeführt.

Zum Schutz der Meßapparatur vor Korrosion ist für die meisten praktischen Anwendungen dem Schritt des Verdampfens ein Schritt der Abtrennung von Halogenid-, insbesondere Chlorid-Ionen nachgeschaltet. In Verbindung mit dem Schritt der Abtrennung kann bedarfswise zugleich eine Gehaltsbestimmung der Halogenidionen – insbesondere mittels eines elektrolytischen (coulometrischen) Verfahrens sogleich am Abtrennungs-Reagens – durchgeführt werden.

Das im Schritt des Verdampfens erhaltene Gas, das im wesentlichen aus Wasserdampf besteht, wird in einer Kühlfaßle zu einer wäßrigen Lösung kondensiert, und der Schritt der Separierung von Halogenidionen wird mittels eines geeigneten Agens, insbesondere AgNO<sub>3</sub>-Lösung oder Silberwatte, in der Kühlfaßle ausgeführt.

Eine Vorrichtung zur Durchführung des oben skizzierten Verfahrens weist als Heizeinrichtung einen trägeheitsarm zyklisch zu betreibenden Ofen mit geringe thermischer Masse, insbesondere einen optischen (Infrarot-) Strahlungsofen, auf, der mit einer schnell ansprechenden Temperatur-Zeit-Steuerung versehen ist.

Ein geeigneter Strahlungsofen weist eine Mehrzahl von auf einer Zylindermantelfläche um das Reaktionsgefäß herum angeordneten Halogenheizstäben und einen die Halogenheizstäbe umgebenden zylindrischen Reflektor auf. In einer alternativen Ausführung umfaßt der Strahlungsofen einen elliptischen Reflektor, in dessen einer Brennlinie das Reaktionsgefäß und in dessen anderer Brennlinie ein Halogenheizstab angeordnet ist.

Die Meßapparatur insgesamt ist in bevorzugter Weise als gegenüber der Atmosphäre abschließbares verzweigtes System ausgebildet, das mindestens eine das Reaktions- bzw. Verbrennungsgefäß mit dem Detektor verbindende Ringleitung umfaßt. Bei Ausbildung zur TOC-Bestimmung umfaßt die Apparatur weiter eine ausgangsseitig mit dem Detektor verbundene Entgasungseinrichtung zur sauren Entgasung der Probe und einen in eine Leitung zwischen der Entgasungseinrichtung und dem Detektor einschleifbaren CO<sub>2</sub>-Fänger.

Andere vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet bzw. werden nachstehend zusammen mit der Beschreibung der bevorzugten Ausführung der Erfindung anhand der Figuren näher dargestellt. Es zeigen:

**Fig. 1** eine schematische Darstellung einer Anordnung zur Durchführung eines Verfahrens gemäß einer ersten Ausführungsform der Erfindung,

**Fig. 2** eine schematische Darstellung einer gegenüber **Fig. 1** modifizierten Anordnung zur Realisierung einer zweiten Ausführungsform,

**Fig. 3** eine schematische Darstellung einer weiteren modifizierten Anordnung zur Realisierung einer dritten Ausführungsform und

**Fig. 4a** und **4b** Prinzipskizzen zweier Ausführungsformen eines im Rahmen der Ausführung der Erfindung vorteilhaft einsetzbaren Strahlungsofens.

**Fig. 1** zeigt eine TOC-Meßanordnung **100** zur Bestim-

mung des gesamten organischen Kohlenstoffgehalts einer (in der Figur nicht dargestellten) wäßrigen Probe. Die Anordnung umfaßt einen Probenansaugstutzen **102** zur Probenahme über eine Ansaugpumpe **104**. Der Probenansaugstutzen **102** mündet stromabwärts der Pumpe **104** in ein Zweieventil **106**, das seinerseits in einen Leitungsabschnitt **108** mit exakt definierten Abmessungen (Querschnitt und Länge) und mündet, der stromabwärts durch ein weiteres Zweieventil **110** begrenzt ist. Ein Ansaugen von Probenlösung mittels der Ansaugpumpe **104** in den Leitungsabschnitt **108** bei zum Ansaugstutzen **102** hin geöffnetem Ventil **106** und geschlossenem Ventil **110** fördert ein durch die Abmessungen des Leitungsabschnitts **108** vorbestimmtes Probenvolumen von beispielsweise 2–5 ml in die Vorrichtung **100**.

Vom Ventil **110** gehen ein Ablässtutzen **112** und eine Verbindungsleitung **114** ab, in die über ein Absperrventil **116** eine mit einem Sauerstoffbehälter **118** verbundener Gasleitung **120** mündet und die ihrerseits in eine erste Waschflasche **122** mündet. Die Waschflasche **120** mit einem Fassungsvermögen von ca. 10 ml dient zur sauren Entgasung der Probe mittels einer darin vorgelegten H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung, die über eine Dosierpumpe **124** aus einem Vorratsgefäß **126** zugeführt wird; siehe dazu auch weiter unten. Von der Waschflasche **122** geht eine weitere Verbindungsleitung **128** ab, die sich in zwei Leitungszweige **128a** und **128b** verzweigt, welche zu zwei Anschlüssen eines weiteren Zweieventils **130** führen. Im Zweig **128a** ist eine weitere Waschflasche **132** mit ca. 10 ml Nutzvolumen angeordnet, in die über eine Dosierpumpe **134** aus einem Vorratsbehälter **136** NaOH-Lösung dosiert werden kann und die – in weiter unten genauer dargestellter Weise – als CO<sub>2</sub>-Fänger dient. In der Praxis muß die während einer Messung verbrauchte NaOH-Lösung danach verworfen werden, was durch Absaugen in ein Sammelgefäß erfolgen kann; die hierzu erforderlichen Komponenten sind der besseren Übersichtlichkeit halber in der Figur aber nicht dargestellt.

Der Ausgang des Zweieventils **130** ist über eine Förderpumpe **138** und eine weitere Verbindungsleitung **140**, in die ein NDIR-CO<sub>2</sub>-Detektor **142** eingeschleift ist, mit einem weiteren Zweieventil **144** verbunden, das in zwei Zweig-Leitungen **140a** und **140b** mündet. Während die Leitung **140a** direkt zum zweiten Eingang des oben erwähnten Zweieventils **106** führt, ist in der in die Leitung **114** mündenden Leitung **140b** nahe dem Ventil **144** zunächst eine weitere Waschflasche **146** vorgesehen, die über eine Dosierpumpe **148** mit einem Vorratsbehälter **150** für AgNO<sub>3</sub>-Lösung verbunden ist. Diese dient, wie weiter unten näher erläutert wird, als Wasserdampfkondensator und Chloridfänger und wird ebenfalls beim Meßprozeß verbraucht; die ihrem Verwerfen dienenden Komponenten sind jedoch wiederum nicht dargestellt. Dem Chloridfänger ist optional – hier lediglich als gestrichelt gezeichneter Block dargestellt – eine an sich bekannte coulombmetrische TOX-Meßeinrichtung **152** zur Erfassung des Halogenidgehaltes zugeordnet.

Zwischen dem Kondensator/Chloridfänger **146** und der Einnäufung in die Leitung **114** ist ein Strahlungsofen **154** zur Verdampfung und Verbrennung der Probe angeordnet. Dieser umfaßt ein Reaktionsgefäß **154a** und einen über eine Heizungs-Ansteuerung **156** mit einer Heizstromquelle **158** verbundenen Heizstab **154b** sowie einen Temperaturfühler **154c** in einem innenreflektierenden Gehäuse **154d**; vgl. auch **Fig. 4a**. Sein Ausgang mündet in die oben erwähnte Verbindungsleitung **114**.

Die gesamte Vorrichtung wird durch eine Mikroprozessor-Programmsteuerung (Controller) **160** gesteuert. Der Ablauf des Meßverfahrens ist grundsätzlich wie folgt:

Nach einer vorangehenden Messung erfolgt zunächst ein Verwerfen des verbrauchten Inhalts der Waschflaschen **132** und **146** und ein Befüllen aller Waschflaschen **122**, **132** und **146**. Weiterhin wird die Anordnung – unter Absperrung des Leitungszweiges **140b** mit dem Chloridfänger **146** und dem Ofen **154** über das Ventil **144** – bei geöffnetem Absperrventil **116** und zum Ablaufstutzen **112** geöffnetem Ventil **110** mit Sauerstoff gespült. Durch Öffnen und anschließendes Schließen der Probenventile **106** und **110** und Einschalten der Pumpe **104** wird der Leitungsabschnitt **108** mit frischer Probenlösung gespült und ein definiertes Probenvolumen für die Messung bereitgestellt.

Anschließend werden das Probenansaugventil **106** und das O<sub>2</sub>-Ventil **116** geschlossen und der die Probe enthaltende Leitungsabschnitt **108** durch Öffnen des Ventils **110** zur Leitung **114** hin in die Anordnung eingeschleift, wobei das Ventil **130** zum Leitungszweig **128b** hin und das Ventil **144** zum Leitungszweig **140a** hin offen ist und die Leitungszweige **128a** und **140b** somit abgesperrt bleiben. Durch Einschalten der Förderpumpe **138** wird die Probe in die Waschflasche **122** zur sauren Entgasung gefördert.

Beim Durchströmen der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung werden die in der Probe enthaltenen anorganischen Kohlenstoffverbindungen (gelöstes CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Hydrogencarbonate und Carbonate), die den TIC ergeben, in im Probenwasser gelöstes CO<sub>2</sub> überführt. Die Durchmischung mit dem Sauerstoff im Leitungssystem bewirkt das sogenannte Strippen, d. h. das CO<sub>2</sub> wird in die Gasphase übernommen und kann in dieser durch den Infrarotdetektor **140** nachgewiesen werden. Auf diese Weise kann zunächst der TIC-Gehalt der Probe bestimmt werden. Wenn das Volumen des Gaskreislaufs exakt bekannt ist, kann dabei eine Quantifizierung des TIC im Sinne einer Absolutmessung erfolgen.

Anschließend wird durch Umlegen des Ventils **136** auf den Leitungszweig **128a** der CO<sub>2</sub>-Fänger **132** in den Kreislauf eingeschaltet und zugleich der "Bypass" **128b** abgesperrt und hierdurch das CO<sub>2</sub> aus dem Kreislaufgas entfernt. Ist die separate Erfassung des TIC verzichtbar, kann von vornherein mit dieser Ventilstellung gearbeitet werden, wodurch Analysenzeiten eingespart werden kann.

Ist das Kreislaufgas über die saure Entgasung und den CO<sub>2</sub>-Fänger vollständig vom anorganischen Kohlenstoff gereinigt (was am CO<sub>2</sub>-Detektor **140** überwacht oder aus dem Ablauf einer erfahrungsgemäß benötigten Zeitspanne geschlossen werden kann), wird der CO<sub>2</sub>-Fänger durch erneutes Umschalten des Ventils **130** wieder ausgeschaltet und durch Umschalten des Ventils **144** anstelle des Leitungszweiges **140a** der Zweig **140b** mit dem Ofen **154** und dem Chloridfänger **146** in den Kreislauf geschaltet. Durch Einschalten der Förderpumpe **138** mit umgekehrter Förderrichtung wird die TIC-freie Probe einschließlich der vorgelegten Phosphorsäure in den Ofen **154** gedrückt. Dann wird zunächst eine stabile Einstellung des CO<sub>2</sub>-Basiswertes am CO<sub>2</sub>-Detektor **140** abgewartet. (Dies kann sowohl durch Bedienpersonal als auch mittels eines automatischen Meßwertvergleichs über den Controller **160** geschehen. Im letzteren Falle muß natürlich eine Datenverbindung vom Detektor **140** zum Controller **160** bestehen).

Anschließend wird der Ofen **154** unter Programmsteuerung durch den Controller **160** und die Heizsteuerung **156** zunächst auf eine erste Temperatur zum relativ langsamem Verdampfen des Wassers (z. B. 120°C) aufgeheizt. Der Wasserdampf wird im Kondensator/Chloridfänger **146** kondensiert und zugleich zum Schutz der Anordnung gegen Korrosion durch Ausfällen von AgCl von Cl<sup>-</sup>-Ionen befreit. In gleicher Weise können auch J<sup>-</sup> und Br<sup>-</sup>-Ionen gebunden werden. Nach Abschluß des Verdampfens nach 10–200 Sekunden wird der Ofen in einer zweiten Aufheizphase in we-

nigen Sekunden auf 800–900°C aufgeheizt und hierdurch binnen ca. 30 s der nach dem Verdampfen des Wassers verbliebene Teil der Probe verbrannt.

Auch hierbei werden die Cl<sup>-</sup>- und ggf. sonstigen Halogenidionen im Chloridfänger **146** gebunden.

Im Zuge der Verdampfung und anschließenden Verbrennung werden die gesamten organischen Kohlenstoffanteile der Probe (TOC unter Einschluß der flüchtigen Anteile – VOC) in CO<sub>2</sub> umgewandelt und im NDIR-Detektor **142** integrierend erfaßt. Da das Gaskreislauf- und das Probenvolumen bekannt ist, ist eine Absolutmessung mit hoher Genauigkeit möglich. Durch die integrierende Messung im geschlossenen Probe/Gas-Kreislauf wird die beim Stand der Technik bestehende Notwendigkeit der genauen Erfassung sehr kleiner CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Abklingbereich der Verbrennung und damit der Einsatz eines teuren hochempfindlichen Detektors vermieden.

Der Strahlungssofen **154** ist aufgrund seiner geringen thermischen Masse schnell abgekühlt und für einen neuen Meßvorgang bereit, was kurze Meßzykluszeiten ermöglicht. Er kann zusätzlich ein Gebläse zur noch schnelleren Abkühlung aufweisen, wie in **Fig. 4b** gezeigt. Grundsätzlich ist in der Anordnung **100** jedoch auch ein anderer Ofen mit geringer thermischer Trägheit einsetzbar.

In **Fig. 2** und **3** sind Abwandlungen der oben beschriebene Anordnung gezeigt, wobei gleiche oder ähnliche Teile wie in **Fig. 1** mit korrespondierenden Ziffern bezeichnet sind und nachfolgend nicht nochmals erläutert werden.

Die Meßanordnung **200** nach **Fig. 2** ist in ihrem Aufbau 30 zunächst dadurch vereinfacht, daß auf den CO<sub>2</sub>-Fänger mit Zubehörteilen sowie den entsprechenden Leitungszweig und das zugehörige Zweiwegeventil verzichtet wird. In die CO<sub>2</sub>-Meßwerte geht hier notwendigerweise der TIC als Basisignal mit ein. Da dieser aber nach obigem Vorgehen vor 35 dem Schritt des Verdampfens und Verbrennens der Probe separat bestimmt werden kann, ist bei dieser Anordnung die Bestimmung des TOC auf subtraktivem Wege möglich, wozu dem Detektor zusätzlich ein Meßwertspeicher **142a** und eine Subtraktionsstufe **142b** zugeordnet sind, die über 40 den Controller **160** gesteuert werden. Weiterhin wirkt hier die Waschflasche **146** ausschließlich als Kühlgefäß und wird statt mit AgNO<sub>3</sub> in betriebskostensparender Weise mit (hochreinem) Wasser gefüllt. Dementsprechend ist naturgemäß auch keine Einrichtung zur Bestimmung des Halogenidgehaltes (TOX) vorgesehen.

Bei der Meßanordnung **300** nach **Fig. 3** ist die als Kondensator/Chloridfänger wirkende Waschflasche **146** gemäß **Fig. 1** durch einen Kühlkörper **346** mit Peltierkühler **345** 50 ersetzt, und die CO<sub>2</sub>-Meßwerte werden vom IR-Spektrometer **342** zur Verarbeitung und Ausgabe einer Steuer- und Verarbeitungseinheit **360** übergeben. In einer weiteren Abwandlung, die auch eine Cl<sup>-</sup>-Abtrennung ermöglicht, kann der gekühlte Rohrabschnitt mit Ag-Watte gefüllt sein. Ein zusätzliches Magnetventil **321** zwischen den Leitungsabschnitten **314** und **328b** ermöglicht bei der Anordnung **300** eine zeitweilige Umgehung der sauren Entgasung insgesamt, womit eine vom TOC getrennte Erfassung der flüchtigen Kohlenstoffanteile (VOC) in einem zusätzlichen Meßschritt möglich wird.

Die Erfindung beschränkt sich in ihrer Ausführung nicht auf die vorstehend angegebenen bevorzugten Ausführungsbeispiele. Vielmehr ist eine Anzahl von Varianten denkbar, welche von der dargestellten Lösung auch bei anders gearteten Ausführungen Gebrauch machen.

60 So können wesentliche Teile der beschriebenen Anordnungen – mit einem etwa auf Chemolumineszenz-Basis arbeitenden Stickoxid-Detektor anstelle des CO<sub>2</sub>-Detektors oder zusätzlich zu diesem – in ähnlicher Weise zur Bestim-

mung des Gesamt-Stickstoffgehaltes einer wäßrigen Probe (TN) genutzt werden.

Als CO<sub>2</sub>-Detektor muß nicht notwendigerweise ein NDIR-Spektrometer eingesetzt werden; alternativ kann beispielweise eine Überführung des CO<sub>2</sub> in Kohlensäure und der Einsatz eines pII-Sensors erfolgen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung eines Wasserinhaltsstoffes, insbesondere des Gehaltes an organischem Kohlenstoff und/oder Stickstoff, bei dem eine wäßrige Probe in einem mit einer Heizeinrichtung (154; 154'; 254; 354) versehenen Verbrennungsgefäß (154a; 154a'; 254; 354) verdampft und verbrannt und das Verbrennungsprodukt in einem Transportgasstrom einem Detektor (142; 242; 342) zur Konzentrationsbestimmung einer gasförmigen Verbindung des Inhaltsstoffes zugeführt wird, wobei das Verbrennungsgefäß zum Zeitpunkt der Zuführung der wäßrigen Probe eine Temperatur unterhalb oder höchstens im Bereich der Siedetemperatur der Probe aufweist und nach deren Zuführung die Temperatur erhöht wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Probe durch ein und dieselbe Heizeinrichtung in einem ersten Schritt von einer Ausgangstemperatur unterhalb der Siedetemperatur auf eine Verdampfungstemperatur und in einem zweiten Schritt auf eine Verbrennungstemperatur erwärmt wird und das Verbrennungsprodukt in einem während der Analyse geschlossenen Kreislauf gehalten wird. 10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdampfungstemperatur im Bereich zwischen 100°C und 300°C, bevorzugt zwischen 100°C und 150°C, und die Verbrennungstemperatur oberhalb 700°C, bevorzugt zwischen 800°C und 1000°C, liegt. 15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Erwärmung auf die Verdampfungstemperatur im ersten Schritt in einer Zeitspanne zwischen 10 s und 200 s und die Erwärmung auf die Verbrennungstemperatur im zweiten Schritt in einer Zeitspanne zwischen 5 s und 120 s vorgenommen wird. 20
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an den ersten Schritt die Temperatur für eine vorbestimmte Zeitspanne, bevorzugt zwischen 10 s und 60 s, im wesentlichen konstant behalten wird. 25
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das im zweiten Schritt erhaltene Verbrennungsprodukt einem CO<sub>2</sub>-Detektor, insbesondere einem NDIR-Detektor (142; 242; 242), zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes zugeführt wird. 30
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß den Schritten des Verdampfens und Verbrennens ein Schritt der Separierung anorganischer Kohlenstoffverbindungen aus der Probe, insbesondere durch saure Entgasung, vorgeschaltet ist. 35
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß in Verbindung mit dem Schritt der Separierung der anorganischen Kohlenstoffverbindungen eine Bestimmung des Gehalts an anorganischem Kohlenstoff, insbesondere durch Zuführung des Entgasungsprodukts zu dem CO<sub>2</sub>-Detektor vor dem Schritt des Verbrennens, durchgeführt wird. 40
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das im zweiten Schritt erhaltenen Verbrennungsprodukt einem Stickstoffdetektor, insbesondere einem Chemolumineszenz- 45

detektor, zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes zugeführt wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem Schritt des Verdampfens ein Schritt der Separierung von Halogenid-, insbesondere Chlorid-Ionen nachgeschaltet ist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß in Verbindung mit dem Schritt der Separierung eine Gehaltsbestimmung der Halogenidionen, insbesondere mittels eines coulometrischen Verfahrens, durchgeführt wird.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das im Schritt des Verdampfens erhaltene Gas, das im wesentlichen aus Wasserdampf besteht, in einer Kühlfaile kondensiert wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11 und Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt der Separierung von Halogenidionen in einem geeigneten Agens, insbesondere Ag oder AgNO<sub>3</sub>, in der Kühlfaile ausgeführt wird.

13. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Heizeinrichtung durch einen optischen Strahlungsofen (154; 154'; 254; 254) gebildet ist, der mit einer schnell ansprechenden Temperatur-Zeit-Steuerung (146; 256; 356) versehen ist.

14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Strahlungsofen (154') eine Mehrzahl von auf einer Zylindermantelfläche um das Verbrennungsgefäß (154a') herum angeordneten Halogenheizstäben (154b') und einen die Halogenheizstäbe umgebenden elliptischen Reflektor (154d') aufweist.

15. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Strahlungsofen einen zylindrischen Reflektor mit elliptischem Querschnitt (154d) aufweist, in dessen einer Brennlinie das Verbrennungsgefäß (154a) und in dessen anderer Brennlinie ein Halogenheizstab (154b) angeordnet ist.

16. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch die Ausbildung als gegenüber der Atmosphäre abschließbares verzweigtes System (100; 200; 300), in dem mindestens eine das Verbrennungsgefäß (154a; 254a; 354a) mit dem Detektor (142; 242; 342) verbindende Ringleitung (140b, 140, 128b, 114; 240b, 228b, 214; 340b, 340, 328b, 314) vorgesehen ist.

17. Vorrichtung nach Anspruch 16, gekennzeichnet durch eine ausgangsseitig mit dem Detektor (142; 242; 342) verbundene Entgasungseinrichtung (122; 222; 322) zur sauren Entgasung der Probe.

18. Vorrichtung nach Anspruch 17, gekennzeichnet durch einen in eine Leitung zwischen der Entgasungseinrichtung und dem Detektor einschleifbaren CO<sub>2</sub>-Fänger (132; 332).

---

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

---

**- Leerseite -**

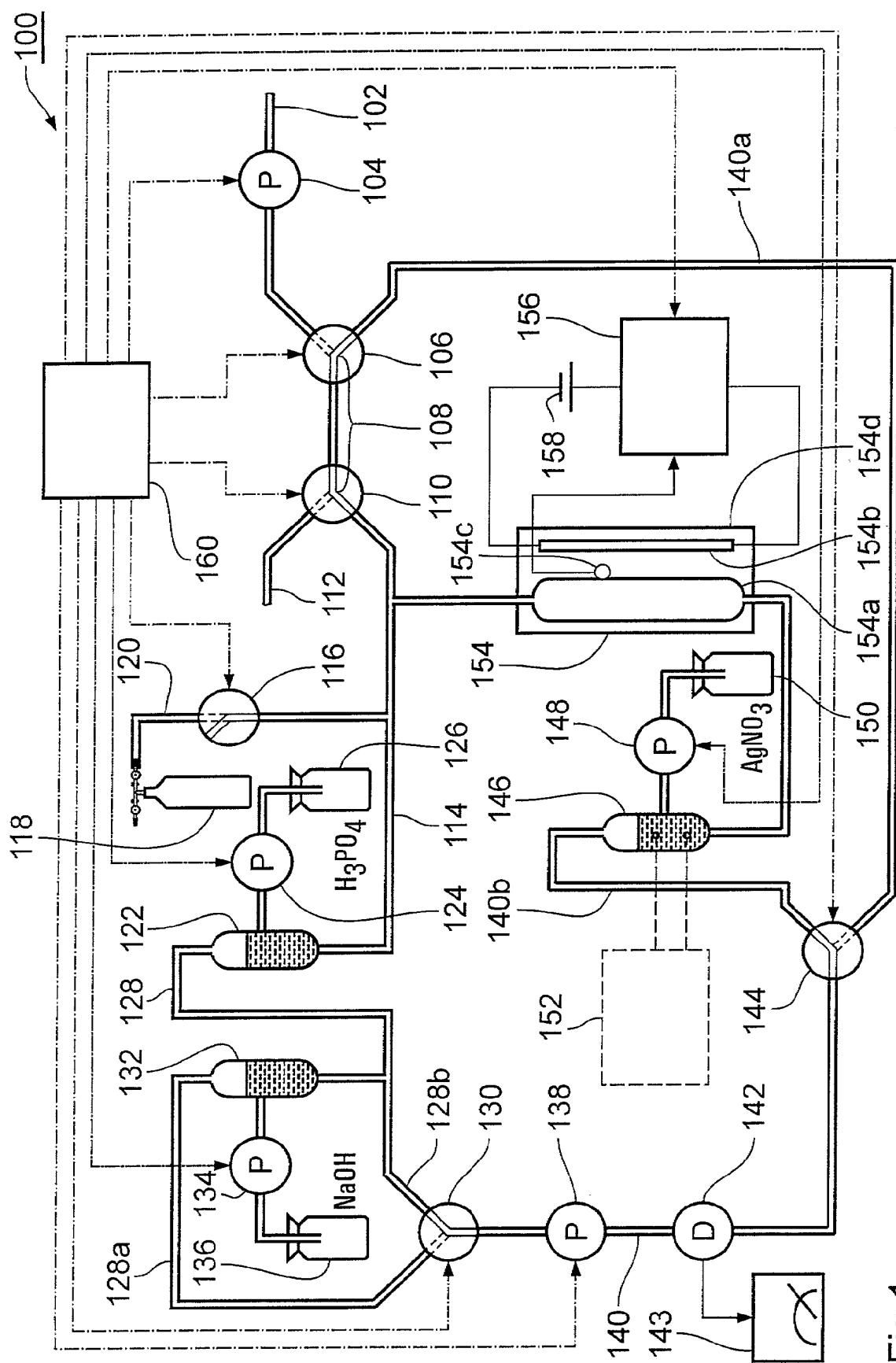
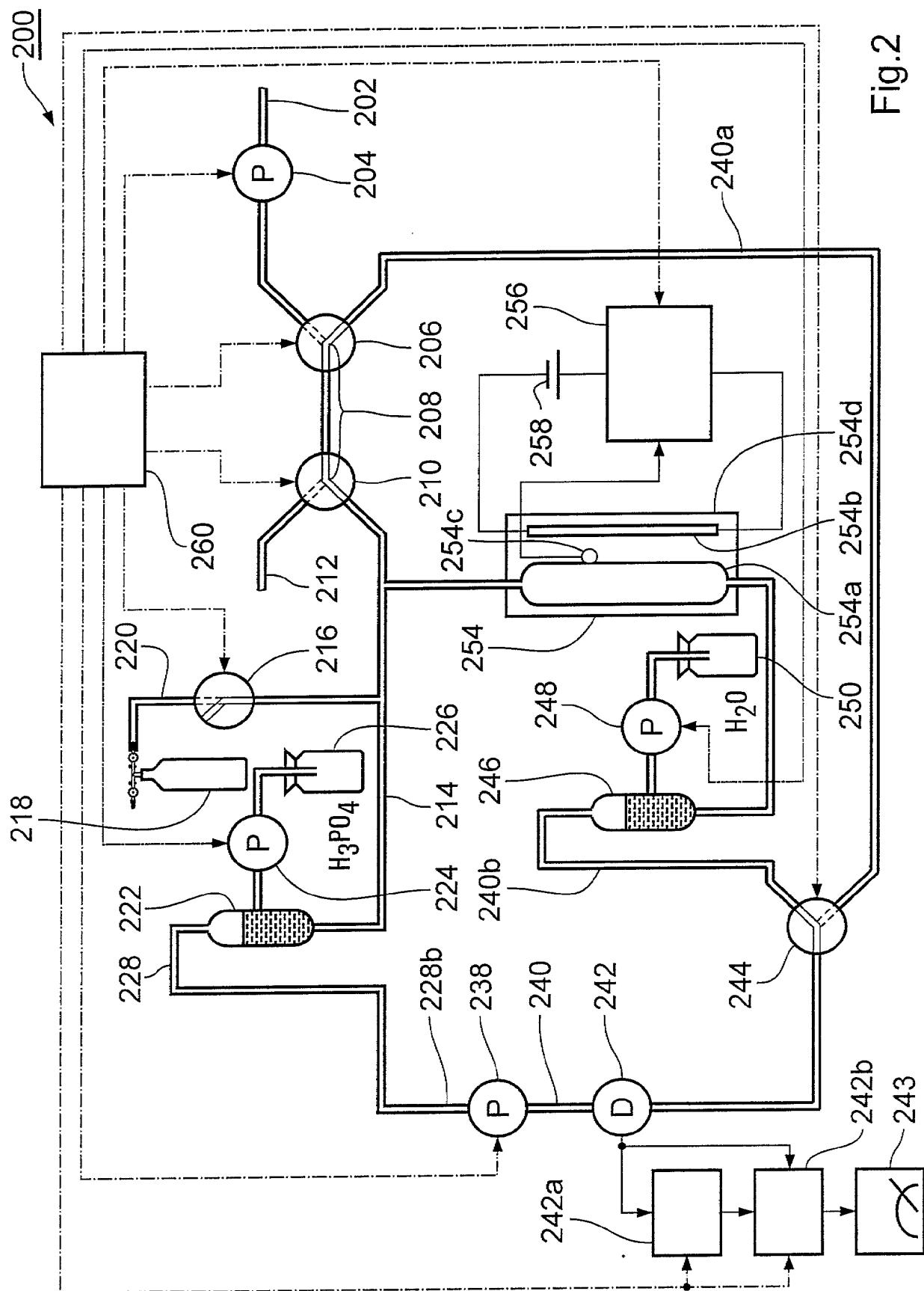


Fig. 1



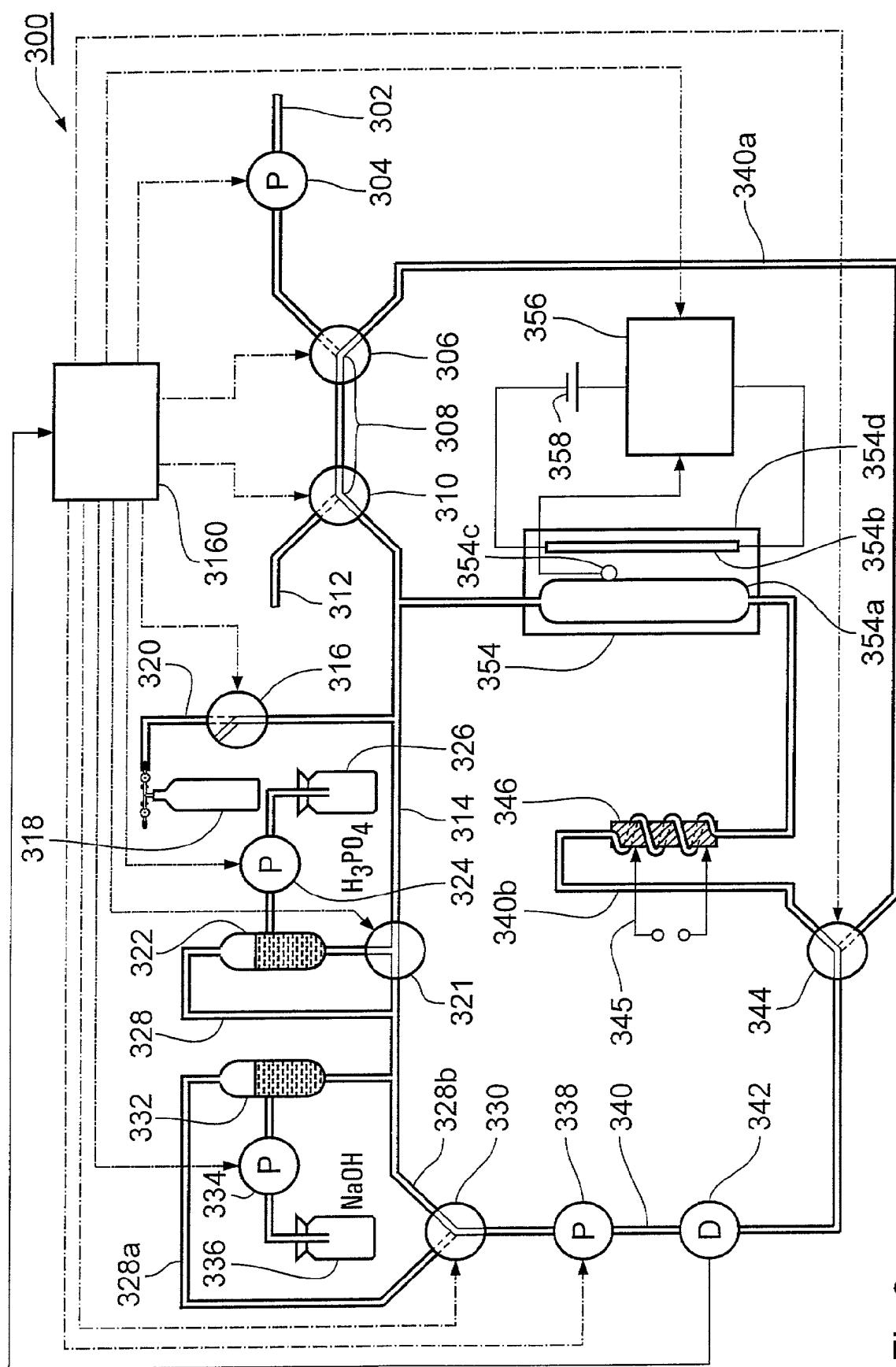


Fig. 3

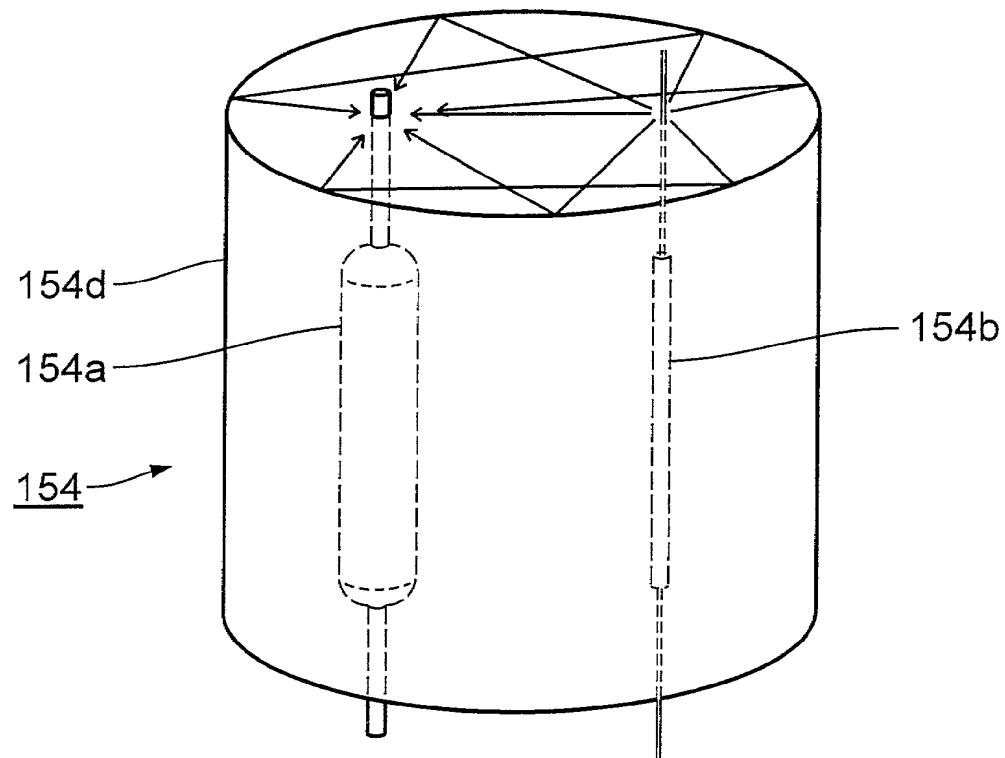


Fig.4a

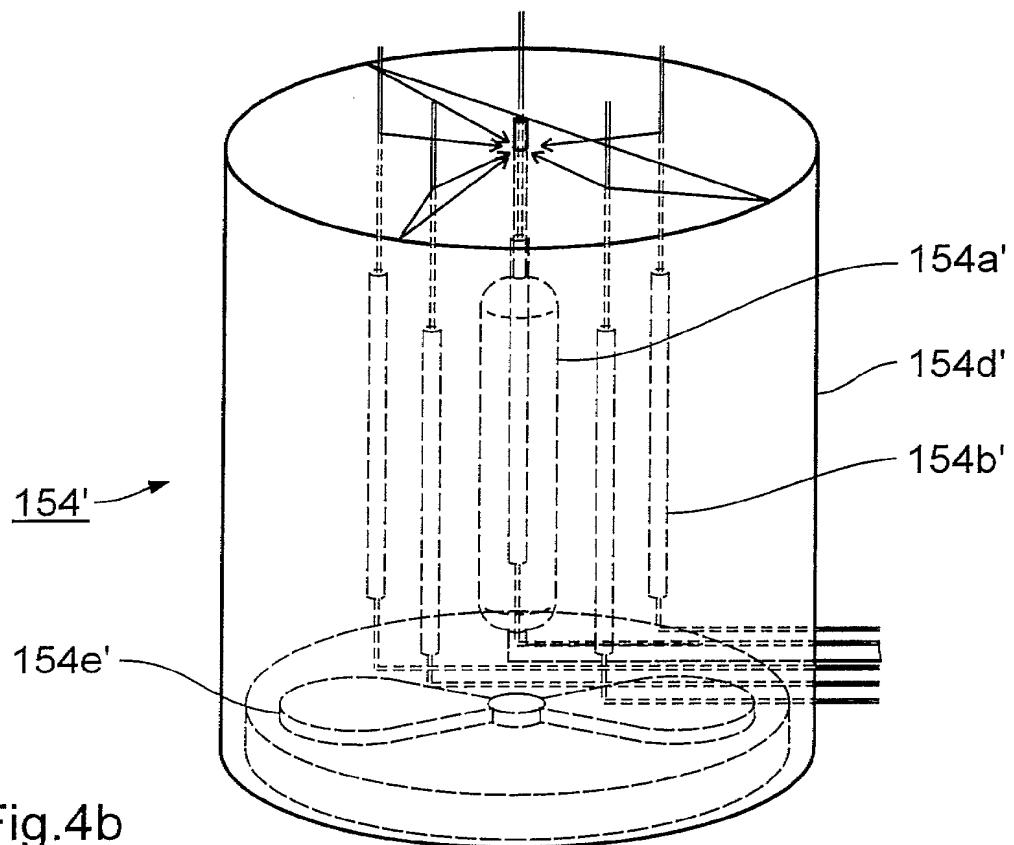


Fig.4b